

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-244841

(43)Date of publication of application : 29.09.1989

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
B32B 27/34
// H05K 1/03

(21)Application number : 63-071819

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.1988

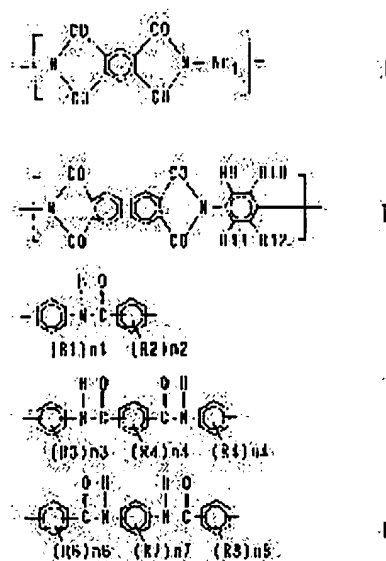
(72)Inventor : TOKUMITSU AKIRA
WATANABE TAKASHI
MIYAMOTO KAZUYA

(54) DOUBLE-CONDUCTIVE SIDED POLYIMIDE LAMINATE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a double-sided flexible printed board, which has high dimensional stability at circuit processing and is excellent in heat resistance and flexibility by a structure wherein the laminate concerned consists of a resin layer made of low thermally expansible polyimide-based resin, a resin layer made of thermoplastic polyimide-based resin having specified glass transition point and conductor layers.

CONSTITUTION: Low thermally expansible polyimide-based resin precursor solution and thermoplastic polyimide-based resin or its precursor solution and simultaneously or successively applied on one side of a conductor so as to obtain a single-conductive sided polyimide laminate through heat treatment. A double-conductive sided polyimide laminate is obtained by fixing said single-conductive sided polyimide laminates, both the resin layers of which are placed inside, under heat and pressure. As the low thermally expansible polyimide-based resin, resin having the linear expansion coefficient of $20 \times 10^{-6}(1/K)$ or less is preferable and polyamide-imide resin having the unit structure represented by the formula I and polyimide resin having the unit structure



represented by the formula II are exemplified. In this case, Ar1 in the formula I represents the bivalent aromatic group in formula III or IV. Further, as the thermoplastic polyimide-based resin, any one having the glass transition point of 350°C or lower will do.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許

⑫ 公開特許公報 (A) 平 1-

⑬ Int. Cl. 1

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成 14

B 32 B 15/08

7310-4F

27/34

7016-4F

// H 05 K 1/03

8727-5E 審査請求 未請求 請求項の1

⑮ 発明の名称 両面導体ポリイミド積層体及びその製造法

⑯ 特 願 昭63-71819

⑰ 出 願 昭63(1988)3月28日

⑱ 発 明 者	徳 光	明	福岡県北九州市小倉北区中井2-13-2
⑲ 発 明 者	渡 辺	尚	福岡県北九州市小倉北区中井2-4-6
⑳ 発 明 者	宮 本	和 弥	福岡県北九州市小倉北区中井4-10-3
㉑ 出 願 人	新日鐵化学株式会社		東京都中央区銀座5丁目13番16号
㉒ 代 理 人	弁理士 成瀬 勝夫		外3名

明 願 函

又は

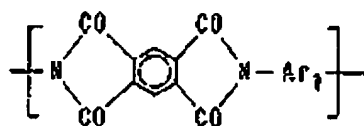
1. 発明の名称

両面導体ポリイミド積層体及びその製造法

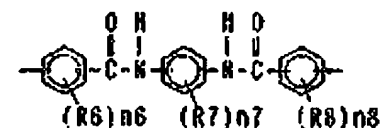
2. 特許請求の範囲

(1) 低熱膨張性ポリイミド系樹脂からなる少なくとも1つの樹脂層と、ガラス転移点が350℃以下である熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる少なくとも1つの樹脂層と、導体層とを有することを特徴とする両面導体ポリイミド積層体。

(2) 低熱膨張性ポリイミド系樹脂が一般式 (I)



(I)



(但し、式中R1~R8は低級アルコキシ基又はハロゲン基を示しても異なってもよく、また4の整数である)で示される2で表される単位構造を有する両面導体ポリイミド積層体。

(3) 一般式 (I) で表される



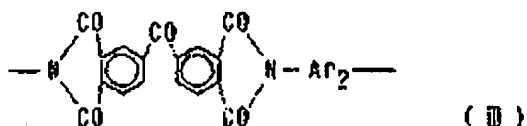
BEST AVAILABLE COPY

特開 4

ルコキシ基又はハロゲン基を示す)で表される単位構造を有する請求項 1 記載の両面導体ポリイミド積層体。

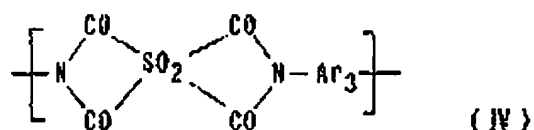
(5) 低熱膨張性ポリイミド系樹脂の熱膨張係数が 20×10^{-6} (1/K) 以下である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

(6) 熱可塑性ポリイミド系樹脂が一般式 (Ⅲ)



(但し、式中 Ar_2 は 2 箇の芳香族基であってその炭素数が 12 以上である)で表される単位構造を有する請求項 1～5 のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

(7) 熱可塑性ポリイミド系樹脂が一般式 (Ⅳ)



(但し、式中 Ar_3 は 2 箇の芳香族基であってその炭素数が 12 以上である)で表される単位構造を

有する請求項 1～5 のいずれかポリイミド積層体。

(8) 一般式 (Ⅲ) 又は (Ⅳ) 造において、 Ar_2 又は Ar_3 がある請求項 6 又は 7 記載の両面導体。

(9) 導体の少なくとも 1 層が 1～8 のいずれかに記載の両面導体。

(10) 導体の片面上に低熱膨張前駆体溶液及び熱可塑性ポリイミドの前駆体溶液を同時に又は逐時熱処理し、表面が熱可塑性ポリイミド積層体である片面導体ポリイミド積層体上記片面導体ポリイミド積層体を内側にして加熱加圧下に圧着イミド積層体とする工程とを含む両面導体ポリイミド積層体の

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐熱性、電気的特性、機械的特性に優れた両面導体ポリイミド積層体に係り、特にフレキシブルプリント基板として好適な回路加工性に優れた両面導体ポリイミド積層体及びその製造法に関する。

〔従来の技術〕

近年、電子部品及びそれを使った電子機器において、その小型化、軽量化の要請が高まり、これに際して配線材料についてもその簡略化、高密度化の傾向が進み、フレキシブルプリント基板材料等についても例外ではない。

フレキシブルプリント基板は、可撓性を有する印刷回路基板であり、電気機器、電子機器の小型

実装のために近年では多く採用しながら、このような両面導体の場合、絶縁体層であるベークにその両面に接着剤を介して導合させて形成されており、片面ルプリント基板と比較して一般低いという問題がある。

また、実質的に接着剤層を有する回路基板としての特性の低下、特スフィルムの有する優れた耐熱おているという問題がある。さ有する他の問題として回路加工う問題がある。具体的には、ス

BEST AVAILABLE COPY

特開

配線を一体化する方向もある。さらには、電気容量の異った配線を必要としたり、より高温に耐える配線材を必要とすることもある。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的とするところは、回路加工時の寸法安定性が高く、また、耐熱性、可撓性等の特性に優れた両面フレキシブルプリント基板を与えることのできる両面導体ポリイミド積層体及びその製造法を提供することにある。

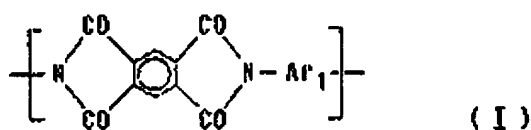
【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、低熱膨張性ポリイミド系樹脂からなる少なくとも1つの樹脂層と、ガラス転移点が350℃以下である熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる少なくとも1つの樹脂層と、導体層とを有する両面導体ポリイミド積層体であり、また、導体の片面上に低熱膨張ポリイミド系樹脂前駆体溶液及び熱可塑性ポリイミド系樹脂又はその前駆体溶液を同時に又は逐時に塗工し、これを熱処理し、表面が熱可塑性ポリイミド系樹脂層である片面導体ポリイミド積層体を製造する工程と、

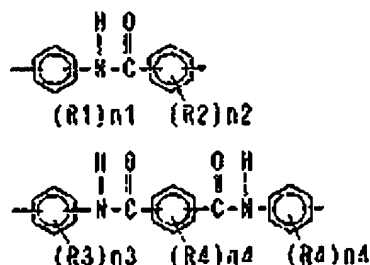
上記片面導体ポリイミド積層体を内側にして加熱加圧下に圧着イミド積層体とする工程とを含むプリント基板用の両面導体ポリイミド法である。

本発明で使用する低熱膨張性としては、それが線膨張係数20のものであることが好ましく、耐熱性、可撓性等において優れのがよい。ここでポリイミド系は環構造を有する樹脂の総称であり、アミド、ポリアミドイミド、ポリイミドが挙げられる。ここで、線膨張反応が十分に終了した試料を用い、カルアナライザー（TMA）を用い、室温後に10℃/min.の速度で冷却、100℃までの平均線膨張率のものである。

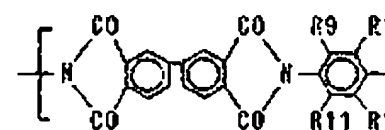
このような性質を有する低熱膨張性樹脂の具体例としては、下記



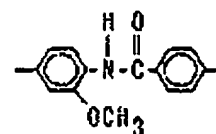
(但し、式中Ar₁は、下記一般式



又は



(但し、式中R₉~R₁₂は低級アルコキシ基又はハロゲン基を示す位構造を有するポリイミド樹脂とする。低熱膨張性の観点から、一般式(I)で表される単位構造

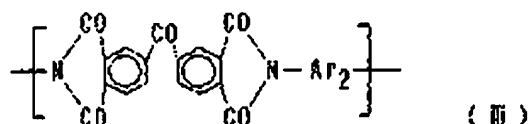


であるポリアミドイミド樹脂で

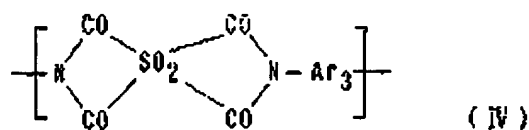
特開

接合可能なものも含まれる。

このような性質を示す熱可塑性ポリイミド系樹脂の具体例としては、下記一般式 (Ⅲ)

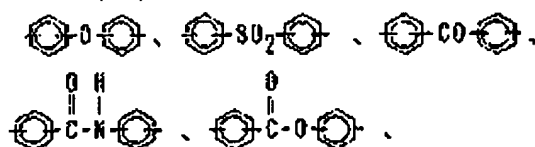


(但し、式中 Ar_2 は2価の芳香族基であってその炭素数が12以上である) で表される単位構造を有するものや、一般式 (Ⅳ)



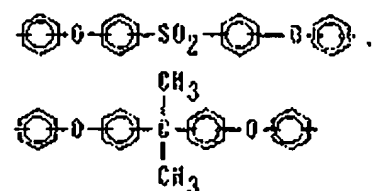
(但し、式中 Ar_3 は2価の芳香族基であってその炭素数が12以上である) で表される単位構造を有するものを挙げることができる。

ここで、2価の芳香族基 Ar_2 又 Ar_3 はの具体例としては、例えば、



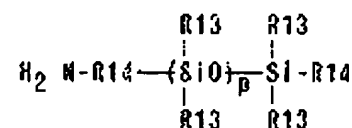
を変化させることができる。さらに、場合によっては、他のポリイミド系樹脂をブレンドすることでもできる。

本発明の低熱膨張性ポリイミド前駆体及び熱可塑性ポリイミド前駆体は、ジアミンとテトラカルボン酸無水物を適当な溶剤中で重合させることにより得られる。ここでいう溶剤とは、ジアミン及び酸無水物に対して不活性であり、かつ、生成物であるポリイミドをよく溶解するものである必要がある。このような溶剤としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-ピロリドン、ジメチルスルホキシ

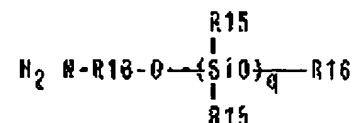


等を挙げることができ、好ましいである。

また、これらのポリイミド系



又は



(但し、式中 R_{14} 及び R_{16} は2 R_{13} 及び R_{15} は1価の有機基を示す) で表シロキサンで変成することでも熱膨張性ポリイミド系樹脂、熱系樹脂は、他の構造単位を含ん配合割合によって熱膨張係数

また、ポリイミドに変換した性を示す場合には、ポリイミドリイミド溶液としてコーティング。

本発明で使用するポリイミドリイミド溶液には、公知の酸無硬化剤等の硬化剤、シランカップネートカップリング剤、エポキシ付与剤、ゴム等の可塑性付与剤、触媒を加えてもよい。

次に、本発明の両面層体ポリ造法は、基本的には次の2つの

BEST AVAILABLE COPY

特徴

樹脂溶液の導体上へのコーティングの方法としては、いかなる方法であってもよく、ドクターブレード、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター等公知のコーティング方法で行なうことができる。また、多層ダイのようなコーティング機器を使用して2種類以上のポリイミド系樹脂を同時にコーティングすることも可能である。

コーティングに使用するポリイミド前駆体溶液のポリマー濃度は、ポリマーの重合度にもよるが、5～30重量%、好ましくは10～20重量%である。ポリマー濃度が5重量%以下では一回のコーティングによって十分な膜厚が得られず、また、30重量%以上では溶液粘度が高くなりすぎてコーティングが困難になる。

導体上に均一な厚みにコーティングされたポリアミック酸溶液は、熱処理により溶剤が除去され、さらにイミド閉環されることになるが、その場合に急激に高温で熱処理すると、樹脂表面にスキン層が生成して溶剤が蒸発し難くなったり、発泡したりするので、低温から徐々に高温まで上昇させ

ながら熱処理していくのが望ましい。最終的な熱処理温度としては300℃以上で、400℃以上では徐々に起り始め、また、30ミド皮膜が導体面上に十分に良い積層体が得られない。このポリイミド皮膜の厚みは、0.1ミクロン程度である。

第一の工程では、導体上にポリイミド層と熱可塑性ポリイミド樹脂層を有していればよい。ポリイミド樹脂層を2層以上有している工程の熱プレスでの加熱圧力については、樹脂表面層は熱可塑性ポリイミド樹脂層と熱可塑性ポリイミド樹脂層の割合は、反りやカールがなく導体ポリイミド積層体を得るのに好ましい。また、導体、膨張性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層が80重量%以上であることが好ましい。

第二の工程では、このようにして得られた片面導体ポリイミド積層体同志をその樹脂層を内側にして熱プレスにより加熱加圧下に積層するわけであるが、熱プレスの方法としては通常のハイドロプレス、真空プレス又は熱ラミネーター等を使用することができる。この際の熱プレス温度については、特に特定されるものではないが、熱可塑性ポリイミド系樹脂のガラス転移点であることが望ましい。また、熱プレス圧力については、プレスに使用する機器の種類にもよるが、1～500kg/cm²、好ましくは5～50kg/cm²が適当である。

上記第一の工程及び第二の工程は、導体面の酸

用である。

本発明の両面導体ポリイミド積層体としてのポリイミド樹脂層の材料としては、鉄、銀、パラジウム、ニッケル、タンタム、タングステン、亜鉛又は銅等を用いることができ、好ましくは少なくとも1層が銅であり、好ましくは2層共に銅である。

また、これらの導体について、導電力の向上を目的として、セイルメッキ、銅-亜鉛合金メッキ

特開平

調製

12 のガラス製セパラブルフラスコに窒素を通じながら、N,N-ジメチルアセトアミド 556 g を仕込み、続いて 2'-メトキシ-4,4'-ジアミノベンズアニリド 28.30 g (0.110 mol) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 22.03 g (0.110 mol) とを攪拌下に仕込み、その後完全に溶解させた。この溶液を 10℃ に冷却し、無水ピロメリット酸 47.84 g (0.219 mol) を 30℃ 以下の温度に保たれるように少量づつ添加し、添加終了後引き続き室温で 2 時間攪拌を続け、重合反応を完結させ、B 型粘度計による 25℃ のみかけ粘度が約 800 ポイズのポリイミド前駆体溶液を得た。

合成例 2：低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液の調製

ジアミン成分として p-フェニレンジアミン 20.00 g (0.185 mol)、酸無水物成分として 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物 54.27 g (0.184 mol)、反応溶剤として N-メチル-2-ピロリドン 420 g を用いた以外は、上記合成例

38 g を用いた以外は、上記合成例 1 と同様にして、B 型粘度計による 25℃ のみかけ粘度が 100 ポイズのポリイミド前駆体溶液を得た。

合成例 5：熱可塑性ポリイミド前駆体溶液の調製

ジアミン成分として 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 25.00 g (0.061 mol)、酸無水物成分として 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 19.62 g (0.061 mol)、反応溶剤として N,N-ジメチルアセトアミド 178 g を用いた以外は、上記合成例 1 と同様にして、B 型粘度計による 25℃ のみかけ粘度

1 と同様にして、B 型粘度計による粘度が約 850 ポイズのポリイミドを得た。

合成例 3：熱可塑性ポリイミド製

ジアミン成分として 1,3-ビス(キシ)ベンゼン 30.00 g (0.185 mol)、酸無水物成分として 3,3',4,4'-ベンゾカルボン酸無水物 32.90 g (0.184 mol)、反応溶剤として N,N-ジメチルアセトアミドを用いた以外は、上記合成例 1 と同様にして、B 型粘度計による 25℃ のみかけ粘度のポリイミド前駆体溶液を得た。

合成例 4：熱可塑性ポリイミド製

ジアミン成分として 3,3'-ジスルホン 20.00 g (0.081 mol)、酸無水物成分として 3,3',4,4'-ベンゾフェノン酸無水物 25.96 g (0.081 mol) を用いた以外は、上記合成例 1 と同様にして、B 型粘度計による 25℃ のみかけ粘度のポリイミド前駆体溶液を得た。

テル 147 g を用いた以外は、上記合成例 1 と同様にして、B 型粘度計による 25℃ のみかけ粘度が 120 ポイズのポリイミド前駆体溶液を得た。

実施例 1

合成例 1 で調製した低熱膨張性前駆体溶液を 200 mm × 200 mm の 5 層の 35 μm 電解銅箔（日鉄グループ）にアプリーターを用いて 24 時間塗布した。これを 130℃ で 10 分間加熱し、溶剤の N,N-ジメチルアセトアミドを除去した。さらに、乾燥後に、バーコーター 9 番を用いて 10 μm の厚さに塗布した。

特開

ミド系樹脂層の180°引剥がし強さ(JIS C-6481)を測定した結果は0.9kg/cm²であり、また、銅箔エッチング後のポリイミドフィルムの線膨張係数は 12×10^{-6} (1/K)であった。

次に、この片面銅張ポリイミド積層体の2枚をその樹脂層を内側にして重ね合せ、油圧式プレス機で圧力50kg/cm²、温度340℃の条件下に10分間保持し、全体厚みが120μmの両面導体ポリイミド積層体を得た。

熱圧着面での180°引剥がし強さは1.2kg/cm²であり、また、この両面銅張ポリイミド積層体を熱風オープン中200℃で180時間処理した後においても1.1kg/cm²の接着力を示し、接着力の低下は小さかった。

実施例2

低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液として合成例2の樹脂溶液を使用し、熱可塑性ポリイミド前駆体溶液として合成例3の樹脂溶液を用いた以外は、上記実施例1と同様にして片面銅張ポリイミド積層体及び両面銅張ポリイミド積層体を作製した。

がし強さは1.8kg/cm²であり、エッチング後のポリイミドフィルムの線膨張係数は 10×10^{-6} (1/K)であった。

次に、この片面銅張ポリイミド積層体の2枚を実施例1と同様に熱圧着して積層し、両面銅張ポリイミド積層体とした。熱圧着面での180°引剥がし強さは1.2kg/cm²であり、200℃で180時間処理後の値も1.1kg/cm²であって接着力の低下は小さかった。

実施例4

低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液として合成例1の樹脂溶液を、また、熱可塑性ポリイミド前駆体溶液として合成例4の樹脂溶液を用いた以外

片面銅張ポリイミド積層体の強さは0.7kg/cm²、ポリイミド膨張係数は 9×10^{-6} (1/K)であった。

また、両面銅張ポリイミド層の180°引剥がし強さは1.200℃で180時間後における値を示し接着力の低下は小さかった。

実施例3

合成例5で調製した熱可塑性溶液を200mm×200mmのS₃₅電解銅箔(日鉱グループ)にパーコーター9番を用いて3μm厚に塗布し、熱風オープン中130℃で溶剤を除去した。次に、第一の棒状に合成例1の低熱膨張性ポリイミド及び合成例4の熱可塑性ポリイミド順次上記実施例1と同様に行ない、ポリイミド部分が3層の無い平面性の良好な片面銅張積層体を得た。この片面銅張積層

80時間処理後の値も1.4kg/cm²の低下はほとんどなかった。

比較例1

低熱膨張性ポリイミド前駆体アミノジフェニルエーテルと無の反応物のN,N-ジメチルアセト溶液を用いた以外は、実施例1の片面銅張ポリイミド積層体を作製し、熱プレスによる両面化を行った。エッチング後のポリイミド膨張係数は 45×10^{-6} (1/K)であった。

[発明の効果]

本発明の両面導体ポリイミド

特開平

造法によれば、直接塗工なのでその製造工程が簡略化され、生産性が著しく向上する。

特許出願人 新日鐵化学株式会社
代理人 弁理士 成瀬 勝夫
(外3名)

手続補正書

昭和63

特許庁長官 小川 邦夫

1. 事件の表示

昭和63年特許願第718

2. 発明の名称

両面導体ポリイミド積層体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区銀座五丁

名称 (664) 新日鐵化学株式

4. 代理人 〒105 電話 03(46

住所 東京都港区新橋3丁目

氏名 (8273) 弁理士 成

5. 補正により増加する発明の数

6. 補正の対象

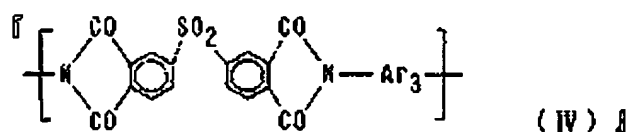
(1) 明細書の「特許請求の範

(2) 明細書の「発明の詳細な

7. 補正の内容

(1) 明細書第1～4頁に記載した「特許請求の範囲」の欄を別紙の通りに補正する。

(2) 明細書第11頁第10～12行目に記載した「一般式(IV)の構造式」を下記の通りに補正する。

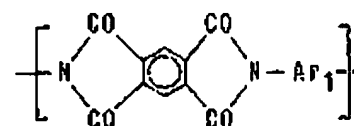


以上

特許請求の範囲

(1) 低熱膨張性ポリイミド系と、
くとも1つの樹脂層と、ガラス
以下である熱可塑性ポリイミド系
くとも1つの樹脂層と、導体層
を積層とする両面導体ポリイミド

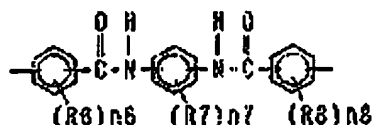
(2) 低熱膨張性ポリイミド系と



BEST AVAILABLE COPY

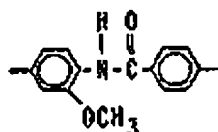
特記

又は



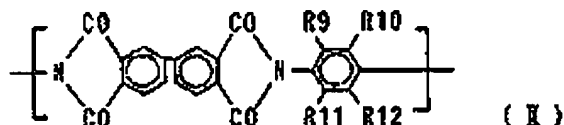
(但し、式中R1～R8は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン基を示し、互いに同じであっても異なってもよく、また、n1～n8は0～4の整数である)で示される2種の芳香族基である)で表される単位構造を有する請求項1記載の両面導体ポリイミド積層体。

(3) 一般式(I)で表される単位構造において、Ar₁が



である請求項2記載の両面導体ポリイミド積層体。

(4) 低熱膨張性ポリイミド系樹脂が一般式(II)



(但し、式中R9～R12は低級アルキル基、低級ア

有する請求項1～5のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

(8) 一般式(III)又は(IV)で表される単位構造において、Ar₂又はAr₃が である請求項6又は7記載の両面導体ポリイミド積層体。

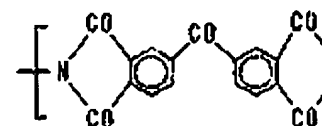
(9) 導体の少なくとも1層が銅箔である請求項1～8のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

(10)導体の片面上に低熱膨張ポリイミド系樹脂前駆体溶液及び熱可塑性ポリイミド系樹脂又はその前駆体溶液を同時に又は逐時に塗工し、これを乾燥して、両面導体ポリイミド系樹脂層を

ルコキシ基又はハロゲン基を有する単位構造を有する請求項1記載の両面導体ポリイミド積層体。

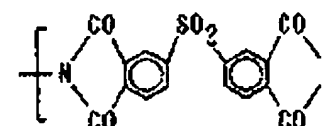
(5) 低熱膨張性ポリイミド系樹脂が $20 \times 10^{-6} (1/K)$ 以下である請求項1に記載の両面導体ポリイミド積層体。

(6) 熱可塑性ポリイミド系樹脂



(但し、式中Ar₂は2種の芳香族基が12以上である)で表される請求項1～5のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

(7) 熱可塑性ポリイミド系樹脂



(但し、式中Ar₃は2種の芳香族基が12以上である)で表される請求項1～5のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体。

BEST AVAILABLE COPY